

© EPODOC / EPO

PN - JP62153349 A 19870708

TI - PRODUCTION OF RESIN COMPOSITION FOR FIBER-REINFORCED PREPREG

FI - C08J5/24 ; C08L63/00&B+NJM ; C08L101/00&A+LSY ; C08J5/24+CFC ; C08L63/00+NJM ; C08L63/00+NJR ; C08L81/06+LRF ; C08G59/00+NGY ; C08L81/00 ; C08L101/00 ; C08L63/00&A ; C08G59/00

PA - TORAY INDUSTRIES

IN - SUZUE SHIGERU; MURAKI TOSHIO

CT - JP59051944 A []; JP53074532 A []

AP - JP19850292813 19851227

PR - JP19850292813 19851227

DT - I

© WPI / DERWENT

AN - 1987-230842 [33]

TI - Prepn. of fibre-reinforced prepreg compsn. - by heating poly:ether:sulphone resin, dissolving in epoxy] resin and adding curing agent and catalyst etc.

AB - J62153349 The compsn. consists of A and B as essential components, where A: thermoplastic resin with a glass-transition point is of 100 deg.C or more, pref. polyethersulphone. It is crushed by impact-mill. B is a thermosetting resin consisting of epoxy resin and an epoxy curing agent. The epoxy resin contains tetraglycidyl diamino diphenylethane as the primary component.

- The crushed thermoplastic resin pref. has a dia. of 150 microns or less. The curing agent is e.g. dicyandiamide, diamino-diphenylsulphone and cpd. with general formula (I) where R=(CH₂)_n, n=3-6, -CH₂-C(CH₃)₂CH₂-, or (i). The thermosetting resin is heated to 100-160 deg.C (pref. 120-150 deg.C) and crushed thermoplastic resin is added and dissolved in it, cooled, and then, curing agent and curing catalyst are added. The reinforcement comprises carbon fibre, aramid fibre, alumina fibre, silicone-fibre, boron carbide, etc.

- ADVANTAGE - The compsn. is mass-prepd. over a short time without using solvent.(0/1)

IW - PREPARATION FIBRE REINFORCED PREPREG COMPOSITION HEAT POLY ETHER SULPHONE RESIN DISSOLVE POLYEPOXIDE RESIN ADD CURE AGENT CATALYST

PN - JP62153349 A 19870708 DW198733 005pp

- JP2062144B B 19901225 DW199104 000pp

IC - C08J5/24 ; C08L63/00 ; C08L81/06 ; C08L101/00

PA - (TORA) TORAY IND INC

© PAJ / JPO

PN - JP62153349 A 19870708

TI - PRODUCTION OF RESIN COMPOSITION FOR FIBER-REINFORCED PREPREG

AB - PURPOSE: To obtain the title compsn. in a short time without using any solvents, which gives structures having excellent specific strength and specific modulus, by blending a thermoplastic resin which has a specified glass transition temp. and has been crushed with an impact crusher with a thermosetting resin.

- CONSTITUTION: A thermoplastic resin having a glass transition temp. of 100 deg.C or above, pref. 150 deg.C or above (e.g., a polyether sulfone) is crushed with an impact crusher and classified to obtain a resin powder (A) having a particle size of 200 mum or below, pref. 150 mum or below. A thermosetting resin (B) (e.g., tetraglycidylaminodiphenylmethane) is heated at 100-160 deg.C, pref. 120-150 deg.C and the component A is added thereto to dissolve it. The mixture is cooled. If desired, a hardener (e.g., diaminodiphenyl sulfone), a curing catalyst and a reinforcing fiber (e.g., carbon fiber) are added thereto.

I - C08L101/00 ; C08J5/24 ; C08L63/00

PA - TORAY IND INC

IN - SUZUE SHIGERU; others: 01

ABD - 19871223

ABV - 011394

GR - C465

AP - JP19850292813 19851227

PD - 1987-07-08

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-153349

⑤ Int. Cl.⁴C 08 L 101/00
C 08 J 5/24
C 08 L 63/00

識別記号

LSY
NJM

庁内整理番号

A-7445-4J
7206-4F
B-6561-4J

④ 公開 昭和62年(1987)7月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 繊維強化プリプレグ用樹脂組成物の製法

⑥ 特 願 昭60-292813

⑦ 出 願 昭60(1985)12月27日

⑧ 発 明 者 鈴 江 茂 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑨ 発 明 者 村 木 俊 夫 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑩ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称

繊維強化プリプレグ用樹脂組成物の製法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記A、Bを必須成分とするプリプレグ用樹脂組成物の製法において、熱可塑性樹脂を衝撃式粉碎機により粉碎し、熱硬化性樹脂と混合することを特徴とする繊維強化プリプレグ用樹脂組成物の製法。

A ガラス転移温度が100℃以上の熱可塑性樹脂

B 熱硬化性樹脂

(2) 必須成分Bが、エポキシ樹脂とエポキシ硬化剤からなる組成物である特許請求の範囲第(1)項に示される繊維強化プリプレグ用樹脂組成物の製法。

(3) 必須成分Bのエポキシ樹脂がテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンを主成分とし、必須成分Aの熱可塑性樹脂がポリエーテルスルホンである特許請求の範囲第(2)項に示される繊維強化

プリプレグ用樹脂組成物の製法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、先進複合材料として、強度、弾性率、さらにはこれらを比重で除した、比強度、比弾性率の大なることを要求される構造体に用いられるプリプレグに用いる樹脂組成物の製法に関する。さらに詳しくは、人体に有害な溶媒を用いることなく、短時間で、熱的に不安定な熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物を製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

先進複合材料は、強化繊維とマトリックスからなる不均一材料であり、一般にプリプレグとよばれる中間基材が成形材料として便利のため、マトリックス樹脂としては、粘着性を有する積層の容易なプリプレグを与える熱硬化性樹脂が、従来から使用されている。マトリックス樹脂は、強化繊維の機械的性能を複合材料の構造体として発現させるために重要な役目を担っており、特に、耐熱性、耐水性、耐溶剤性、非繊維軸方向の機械的強

度といった物性は、マトリックス樹脂の物性を顕著に反映する。従来から、特に耐熱性を要求される構造体は、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンと、ジアミノジフェニルスルホンを主成分とするエポキシ樹脂系が用いられてきているが、この系は耐熱性が良好である半面、韌性に乏しいため、耐衝撃性に劣るという欠点を有している。近年、韌性の改良のため種々の熱可塑性樹脂をエポキシ樹脂とブレンドすることによる改良が試みられているが、その混合方法においては、溶媒を用いたり、長時間または高温条件を要したりしていた。

例えば、特公昭46-17067や、特公昭48-5107では、熱的に安定であるが耐熱性の乏しいビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いて、溶媒を用いずにポリスルホンを溶解させているが、当然ながら耐熱性の低い硬化物しか得られていない。また、特開昭58-134126では、ポリエーテルスルホンを耐熱性の良好なテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンに溶媒を用いて溶

させている。また、バックナル(C.B. Bucknall)らも、ポリマー(Polymer)第24巻第3号 639-644ページ(1983年)において、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンにポリエーテルスルホンを塩化メチレンを用いて溶解させている。また、セフェリス(J.C. Seferis)らは、ポリマー・プレプリント(Polymer Preprints)第26巻第2号 277-278ページ(1985年)においてテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンにポリエーテルスルホンを無溶媒で溶解させているが、190℃という高温で行ない、なおかつ170℃では均一な溶解ができなかったと述べている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

以上のような樹脂組成物の製法上の欠点を改良したものが本発明である。本発明においては、熱可塑性樹脂を十分に検討された粉碎方法を用いることにより目的に適した粒度とすることかでき、溶媒を使用することなく最高160℃において短

時間で熱硬化性樹脂に溶解させ、目的とする樹脂組成物を得ることができる。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、下記A、Bを必須成分とするプリブレグ用樹脂組成物の製法において、熱可塑性樹脂を衝撃式粉碎機により粉碎し、熱硬化性樹脂と混合することを特徴とする繊維強化プリブレグ用樹脂組成物の製法。

A ガラス転移温度が100℃以上の熱可塑性樹脂

B 熱硬化性樹脂

熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂をブレンドしてプリブレグ用樹脂とすることは、特公昭46-17067、特公昭48-5107、特開昭58-134126、特開昭60-4526、特開昭60-58424などにより公知であるが、その方法は、特開昭58-134126のように熱可塑性樹脂を熱硬化性樹脂とともに溶媒に溶かした後、溶媒を乾燥除去することが一般的であり、あるいは、熱的に安定であるが耐熱性に劣るビスフェノ

ールA型エポキシ樹脂に高温で溶解させる方法などがとられていた。耐熱性にすぐれるが、自己硬化性を有するテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンは、特に190℃という高温でなければ、ガラス転移温度の高い熱可塑性樹脂であるポリエーテルスルホンを無溶媒で溶解できないとの報告もなされている。むしろ混合温度が高ければ熱硬化性樹脂の劣化を引き起すため、実用性に乏しいプロセスしか、これまでには開発されていなかった。

本発明においては、熱可塑性樹脂を衝撃式粉碎機により粉碎した後を用いることを特徴としている。

本発明に用いる熱可塑性樹脂は、硬化物の耐熱性を高めるために、用いる熱可塑性樹脂のガラス転移温度(Tg)は、100℃以上の熱可塑性樹脂であるが、好ましくは、150℃以上の熱可塑性樹脂である。主鎖中にSO₂基を有するポリマーや、ポリアミドイミド、ポリイミドは特に好ましく用いられる。これらは、一般にエンジニアリ

ンクプラスチックに属し耐衝撃性が良好なため粉碎されにくいポリマーである。

本発明では、これら熱可塑性樹脂を衝撃式粉碎機により粉碎する。熱可塑性樹脂を細かくするには、衝撃式粉碎機による方法と、ジェット粉碎機による方法と、沈澱法による方法が可能であるが、本発明により衝撃式粉碎機による方法が、最も適していることが判明した。沈澱法によると細かい粉末を容易に得ることができるが多量の溶媒と沈澱剤を必要とするために、スケールを大きくした時に製造コストを高めるため不適当である。また、得られた粉末は、凝集しやすく取り扱いにくい欠点を有する。また、ジェット粉碎機による方法では、目的に足るだけの細かい粉碎品は得られない。これに対して、衝撃式粉碎機によると、本発明にもっとも適した粉末を能率よく得ることができる。また、衝撃式粉碎機は、粉碎時に液体窒素やドライアイス等により冷却を行なうものが、本発明の目的により適している。衝撃式粉碎機は、特にそのタイプを限定しないが、ブレード（羽根）をモ

ーターで回転し、ライナー（ブレードのぶつかる壁）とブレードとのあいだで粉末が衝撃を受けるタイプの粉碎機が好ましい。

本発明に用いる熱可塑性樹脂は、粉碎により200μm以下の粒径とすることが必要であるが、150μm以下がより好ましい。粉碎後にふるい、あるいは気流分級機により大きな粒子を除くことは組成物中に未溶解の粒子をなくすることに大きな効果がある。

本発明に用いる熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂や、マレイミド樹脂に代表されるイミド系樹脂が挙げられ、溶媒を含まず、硬化剤や硬化触媒を加えた後加熱により硬化させる樹脂である。これらの熱硬化性樹脂は、硬化剤や硬化触媒を加えなくとも加熱するだけで変質するためにプリプレグ用樹脂組成物の製造過程において熱履歴を出るだけ与えないことが必要である。

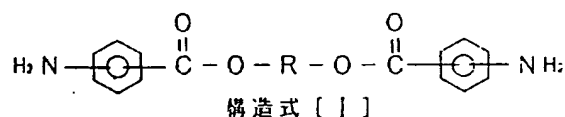
本発明においては、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。エポキシ樹脂は、固形のエポキシ硬化剤や硬化触媒を混合しても加熱時に均一になった

後硬化するため、高温下で熱可塑性樹脂をエポキシ樹脂に溶解後冷却ののち硬化剤を加える過程を用いることが可能なため本発明に適している。

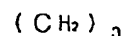
本発明に適したエポキシ樹脂としては、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノール、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フロム化エポキシ樹脂、弛緩式エポキシ樹脂等が挙げられる。テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンは耐熱性が良好で、強化繊維との接着性が良好なため最も適している。

本発明に用いられるエポキシ硬化剤は、一般にプリプレグ用硬化剤として用いられる硬化剤をすべて用いることができる。具体的に例をあげると、

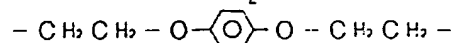
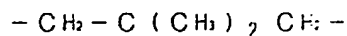
- ① ジシアンジアミド
- ② ジアミノジフェニルスルホン
- ③ 構造式〔Ⅰ〕の化合物



ただし、Rは次の構造より選ばれる。



nは3～6の整数。



ジシアンジアミドはプリプレグの保存安定性に優れるため好んで用いられる。またジアミノジフェニルスルホンは、耐熱性の良好な硬化物を与えるため本発明には、最も適している。ジアミノジフェニルスルホンとしては、4,4'-、3,3'-等種々の異性体や、異性体混合物が用いられる。

構造式〔Ⅰ〕の硬化剤としては、トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエートが市販されており、ジアミノジフェニルスルホンに比較して、耐熱性に劣るものの、引張強度に優れるため、好んで用いられる。

また、本発明において、三フッ化ホウ素モノエ

チルアミンなどの重合触媒を用いることも可能である。

本発明の典型的な方法として、これら熱硬化性樹脂を100℃～160℃、好ましくは120℃～150℃に加熱し熱可塑性樹脂を加えて溶解させたのち冷却して硬化剤や硬化触媒を加える方法を挙げることができる。これより温度を上げることとは、樹脂の劣化を導くので良くない。

本発明のプリプレグ用樹脂組成物と組合せて用いる強化繊維は、炭素繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、タンゲステンカーバイド繊維、ボロン繊維であるが、これらを複合することも可能であり、これらの形状には限定されない。

以下に、実施例によりさらに詳細に本発明を説明する。

[実施例]

実施例1

ポリエーテルスルホンの衝撃式粉砕機に粉砕(その1)

の温度は次第に上昇し、1時間後には、100℃に達した。粒度分布は、実施例1と同様なものであった。

実施例3

ニーダーに4kgのELM434(住友化学工業(株)製のテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン)を入れ150℃に加熱した。そこに実施例1により得た微粉末状のポリエーテルスルホン1.5kgを添加して0.5時間強力に攪拌した。これにより熱可塑性樹脂が完全に溶解したことを、位相差顕微鏡による観察で確認した。

ニーダーを60℃に冷却した後、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン2.1kgを加え、さらに攪拌し樹脂組成物を得た。この組成物を20グラムとり、オープン中で180℃×2時間の硬化を行なったが、硬化物は透明均一であった。

比較例1

沈澱法によるポリエーテルスルホンの微粉化

50グラムのポリエーテルスルホンを300グラムのジメチルスルホキシドに溶解させた。80

三井東圧(株)から入手した、ポリエーテルスルホン5003P 5kgを、液体窒素を用いて冷却が可能な衝撃式粉砕機である、リンレックスミルLX-0(ホソカワミクロン/大阪ガス商標)を用いて粉砕した。この時内部の温度を-80℃に保った。粉砕には、1.5時間を要した。粉砕後ふるいにより、150μmの分級を行なった。分級によりふるいを通過しなかった粒子は1重量%以下であった。

粉砕後の粒度分布(ふるいわけ以前のものを)を粉砕前と共に図1に示す。

実施例2

ポリエーテルスルホンの衝撃式粉砕機による粉砕(その2)

実施例1と同様の原料を液体窒素を用いない衝撃式粉砕機であるファインビクトリーミルFVP-1(ホソカワミクロン(株)商標)を用いて粉砕した。粉砕には1時間を要した。実施例1のリンレックスミルより大型のマシンであるが、馬力×時間あたりの処理能力は低下した。この時内部

で熱した蒸留水1リットルをモーター式の攪拌装置により強力に攪拌し、その中にポリマー溶液を細かい糸状に流しこみ沈澱させた。沈澱剤中のジメチルスルホキシドが少ない時は、ポリマーは微粉末となって沈澱したが、しだいに大きな粉末状となった。沈澱したポリマーを150℃で24時間減圧乾燥したが、二次凝集が起った。このポリマー3.0グラムをビーカーにはかりとり150℃のオイルバス中で8.0グラムのELM434と混合したが、かすかにジメチルスルホキシドの白煙がした。

比較例2

ポリエーテルスルホンのジェット粉砕機による粉砕

実施例1と同様の原料2kgをIDS-5(日本ニューマチック(株)製)を用いて粉砕した。処理速度は実施例1と同様であったが150μm以上の粒子が25重量%含まれていた。このものを比較例1と同様にオイルバス中でELM434に溶解させたが、完全に溶解するために2.5時間

を要した。

〔発明の効果〕

本発明の方法によりプリプレグ用樹脂組成物として用いる熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂からなる樹脂組成物を溶媒を用いることなく短時間にかつ大量に作ることができる。

4. 図面の簡単な説明

図1は実施例1におけるポリエーテルスルホンの粉碎前及び粉碎後（ふるいわけをする以前）の粒度分布を示す。単位は重量%である。

特許出願人 東レ株式会社

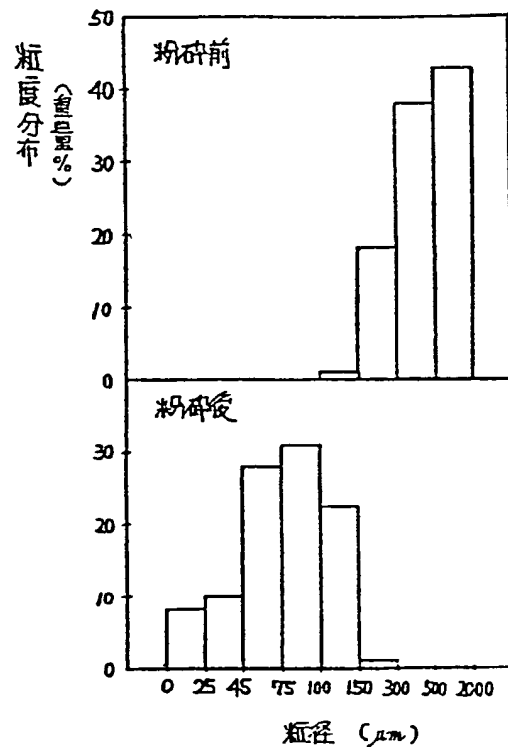


図1 実施例1による粉碎前後のポリエーテルスルホンの粒度分布